

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN

ACCESSION NUMBER: 1997-255542 [ 23] WPIX Full-text

DOC. NO. CPI: C1997-082375

TITLE: New bis phosphite-rhodium complex used as catalyst for preparation of aldehyde(s) - by reacting carbon mon oxide and hydrogen with direct supply of catalyst complex.

DERWENT CLASS: E11 J04

PATENT ASSIGNEE(S): (MITU) MITSUBISHI CHEM CORP

COUNTRY COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
JP----	09087292	A	19970331	(199723)*	25	C07F-015-00	<--

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE	
JP----	09087292	A	1995JP-0250911	19950928

PRIORITY APPLN. INFO: 1995JP-0250911 19950928

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C07F-015-00

SECONDARY: B01J-031-24; C07C-045-50; C07C-047-02; C07F-009-145;  
C07F-009-6571; C07F-009-6578

ADDITIONAL: C07B-061-00

BASIC ABSTRACT:

JP 09087292 A. UPAB: 19970606

Bisphosphite-rhodium complex is of formula (1)  $RhH(CO)_2L$  (1)  
L = bisphosphite compound of formula (2)  $(R1O)(R2O)PXWL'OP(OR3)(OR4)$  (2)  
W = Li-valent arylene group; X = O-atom; L' = alkylene or alkenylene; R1-  
R4=alkyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl or alicyclic group which may bond to form  
a ring.

Also claimed is the preparation of aldehydes by reacting CO and H2 where  
bisphosphite-Rh complex is supplied directly to the reaction system.  
Preferably W in arylene group having adjacent two C-atoms on an aromatic ring.  
L' = 1-6C alkylene group. R1-R4 = phenyl group having a hydrocarbon group at  
ortho-position or a naphthyl group having a hydrocarbon group at 3-position.  
USE - Used as a catalyst in hydroformylation process.

ADVANTAGE - Product provides high yield of aldehydes due to high isomer  
selectivity.

Dwg.0/1

FILE SEGMENT: CPI

FIELD AVAILABILITY: AB; DCN

MANUAL CODES: CPI: E05-G07; E05-G08; E05-M; E10-D01B; J04-E04; N05-B;  
N06-E

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87292

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 15/00		9450-4H	C 0 7 F 15/00	B
B 0 1 J 31/24			B 0 1 J 31/24	Z
C 0 7 C 45/50			C 0 7 C 45/50	
47/02		9049-4H	47/02	
C 0 7 F 9/145		9450-4H	C 0 7 F 9/145	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-250911

(22) 出願日 平成7年(1995)9月28日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐藤 啓一

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 板垣 弘昭

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 新規ビスホスファイトロジウム錯体及び該錯体を用いたアルデヒド類の製造方法

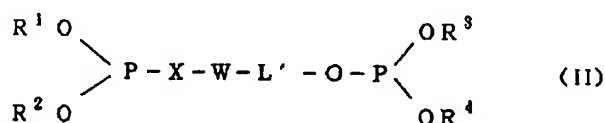
(57) 【要約】

【課題】 誘導期を全く示さず、高い反応活性及び生成アルデヒド異性体の高い選択率を示すヒドロホルミル化法を提供する。

【解決手段】 オレフィン性化合物を一酸化炭素及び水素と反応させてアルデヒド類を製造するにあたり、一般

式 (I) :  $R^1 H (CO)_2 L$  で示される新規ビスホスファイトロジウム錯体を反応系に直接供給して反応を行なう。一般式 (I) 中、L は、下記一般式 (II) で示されるビスホスファイト化合物を表わす。

【化1】



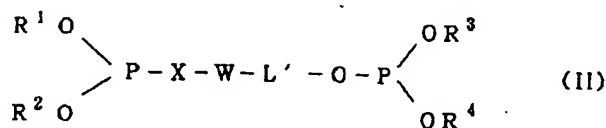
(式 (II) 中、W は置換又は未置換のアリーレン基を表わし、X は酸素原子を表わし、L' は置換又は未置換の

アルキレン基又はアルケニレン基を表わし、 $R^1$  及び  $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ環を形成していてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) で示されるビスホスファイトロジウム錯体。

【化1】



(式中、Wは置換又は未置換の2価のアリーレン基を表わし、Xは酸素原子を表わし、L' は置換又は未置換のアリレン基又はアルケニレン基を表わし、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup> はそれぞれ置換又は未置換のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基及び脂環式基より成る群から選択される基を表わし、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及びR<sup>4</sup> はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい)。

【請求項2】 Wが、X及びL' と結合する芳香環上の2つの炭素原子が互いに隣接する、置換又は未置換のアリーレン基であり、L' が炭素数1~6のアルキレン基であり、R<sup>1</sup> ~R<sup>4</sup> がそれぞれ置換又は未置換のアリール基である請求項1に記載のビスホスファイトロジウム錯体。

【請求項3】 Wが、置換又は未置換のフェニレン基又はナフチレン基であり、L' が炭素数1~6のアルキレン基であり、R<sup>1</sup> ~R<sup>4</sup> が、それぞれ、少なくともオルト位に炭化水素基を有するフェニル基、又は、少なくとも3位に炭化水素基を有するβ-ナフチル基である請求項1に記載のビスホスファイトロジウム錯体。

【請求項4】 Wが、X及びL' と結合する芳香環上の2つの炭素原子が互いに隣接する、置換又は未置換のアリーレン基であり、L' が炭素数1~6のアルキレン基であり、R<sup>1</sup> ~R<sup>4</sup> が、それぞれ、少なくともオルト位に炭化水素基を有するフェニル基、又は、少なくとも3位に炭化水素基を有するβ-ナフチル基である請求項2又は3に記載のビスホスファイトロジウム錯体。

【請求項5】 オレフィン性化合物を一酸化炭素及び水素と反応させて対応するアルデヒド類を製造するにあたり、請求項1に記載の一般式 (I) で示されるビスホスファイトロジウム錯体を反応系に直接供給して反応を行なうことを特徴とするアルデヒド類の製造方法。

【請求項6】 請求項5に記載のアルデヒド類の製造方法において、反応系中に請求項1に記載の一般式 (II) で示されるビスホスファイト化合物を遊離の状態が存在させるアルデヒド類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なビスホスファイトロジウム錯体、及び該錯体を用いたオレフィン性化合物のヒドロホルミル化法に関する。

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は下記一般式 (II) で示されるビスホスファイト化合物を表す。

【化2】

【0002】

【従来の技術】 オレフィン性化合物を触媒の存在下に水性ガスと反応させて、アルデヒド類またはその水添物であるアルコールを製造する方法は、ヒドロホルミル化方法として周知である。触媒としては通常、有機燐化合物を配位子とする第8族金属の可溶性錯体が用いられている。触媒の金属成分と共に用いられる配位子は触媒反応に重大な影響を及ぼす。ヒドロホルミル化反応においても、配位子により反応の活性及び選択性が大きく変化することは広く知られている。ヒドロホルミル化反応を工業的に有利に実施する為には、反応活性及び選択性の向上が重要な課題であり、その為の配位子の設計が盛んに行なわれている。

【0003】 配位子として利用される燐化合物の一群として種々のホスファイト化合物が知られており、これまでもトリアルキルホスファイトやトリアリールホスファイトの様な単純なモノホスファイト類の他に、分子中に複数の配位性燐原子を有するポリホスファイト類等の種々のホスファイト化合物が提案されている。例えば、特開昭62-116587号及び特開平6-184036号公報には、分子内に2個の燐原子を含有するビスホスファイト化合物が、また、特開平5-178779号公報には、特定の位置に置換されたβ-ナフチル基やフェニル基を有するビスホスファイト化合物が開示されている。

【0004】 反応活性と選択性を実際に決定するのは、ヒドロホルミル化反応条件下で生成する第8族金属とホスファイト配位子とで形成される錯体種である。したがって錯体種の構造等に関する知見は重要な意味を持つ。最近、ロジウム化合物と特定の構造を有するビスホスファイトとを水性ガス存在下で処理すると、ビスホスファイトがキレート配位したロジウム錯体が溶液中で形成されることが報告された (P. W. N. M. van Leeuwen, G. J. H. Buisman, A. van Rooy, and P. C. J. Kamer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 113, 61 (1994))。

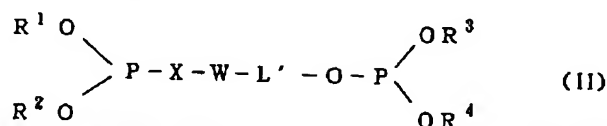
【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ヒドロホルミル化反応を行なう場合、触媒供給方法としては、金属供給源としての第8族金属化合物と配位子とをそれぞれ別々にヒド

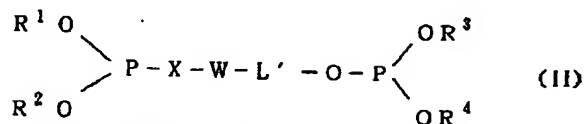
ロホルミル化反応帯域に供給する場合が多いが、その方法では反応活性錯体の形成に時間を要し、しばしば反応開始までの誘導期が観察される。また第8族金属化合物を形成していた金属以外の成分であるハロゲン、硫黄等の成分による活性種の被毒も懸念される。従って、ヒドロホルミル化反応を速やかに開始し、且つ被毒による活性低下を防ぐ方法の開発が望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ヒドロホルミル化反応において誘導期なく活性が発現し、かつ第8族金属化合物を形成していた金属以外の成分であるハロゲン、硫黄等の成分による活性種の被毒の生じない触媒系の検討を鋭意行なってきたところ、(a) 特定の構造を有するビスホスファイト化合物が配位したロジウム錯体を単離し、(b) この単離した錯体種を用いると、



【0009】(式中、Wは置換又は未置換の2価のアリーレン基を表わし、Xは酸素原子を表わし、L'は置換又は未置換のアルキレン基又はアルケニレン基を表わし、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>はそれぞれ置換又は未置換のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基及び脂環式基より成る群から選択される基を表わし、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい)。また、本発明の第2の要旨は、オレフィン性化合物を一酸化炭素及び水素と反応させて対応するアルデヒド類を製造するにあたり、上記第1の発明の一般式(I)で示されるビスホスファ



【0012】上記一般式(II)の中で、Wで表わされる有機基は、置換または未置換のフェニレン、ナフチレン、アントラセニリン等の2価のアリーレン基であり、Wの置換基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等の炭素数1~12、好ましくは炭素数1~8の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基、メトキシ、エトキシ等の炭素数1~12、好ましくは炭素数1~8のアルコキシ基、フェニル基等の炭素数6~22、好ましくは炭素数6~14のアリール基等が挙げられ、これらの置換基は、アリーレン基Wの芳香環に対して1~3個置換していてもよい。Wとして具体的には、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、4-tert-ブチル-1,2-フェニレン基、4-メトキシ-1,

ヒドロホルミル化反応が誘導期を全く生じることなく開始することを見出し、さらに(c)該錯体種を遊離のビスホスファイト化合物と共に用いても、誘導期が全く現われず、且つヒドロホルミル化活性及び生成アルデヒド異性体選択率の点で良好な成績を得ることができることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明の第1の要旨は、下記一般式(I)で示されるビスホスファイトロジウム錯体、に存する。

【0007】

【化3】

(式中、Rhは下記一般式(II)で示されるビスホスファイト化合物を表す。

【0008】

【化4】

イトロジウム錯体を反応系に直接供給して反応を行なうことを特徴とするアルデヒド類の製造方法、に存する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明を更に詳細に説明する。本発明の錯体は、下記一般式(I)で示されるヒドリドジカルボニルビスホスファイトロジウム錯体である。ここで配位子Lの有機磷化合物は、下記一般式(I)で示される非対称ビスホスファイト化合物である。

【0011】

【化5】

2-フェニレン基、3,5-ジメチル-1,2-フェニレン基、1,2-ナフチレン基、1,3-ナフチレン基、2,3-ナフチレン基、1,8-ナフチレン基、3-tert-ブチル-1,2-ナフチレン基、3,6-ジ-tert-ブチル-1,2-ナフチレン基、1,2-アントラセニレン基、2,3-アントラセニレン基、1-(1-ナフチル)-2,3-ナフチレン基等が挙げられる。中でも1,2-フェニレン基、4-tert-ブチル-1,2-フェニレン基、3,5-ジメチル-1,2-フェニレン基が好適である。

【0013】また、上記一般式(II)中のXは酸素原子を表す。L'で表わされる有機基は、置換または未置換のアルキレン基又はアルケニレン基であり、炭素数は1

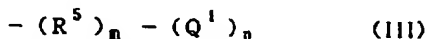
～6が好ましく、L' の置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等の炭素数1～12、好ましくは炭素数1～8の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基、メトキシ、エトキシ等の炭素数1～12、好ましくは炭素数1～8のアルコキシ基、フェニル等の炭素数6～22、好ましくは炭素数6～14のアリール基等が挙げられる。L' として具体的には、メチレン基、1, 2-エチレン基、メチルメチレン基、フェニルメチレン基、1, 3-プロピレン基、イソプロピルメチレン基、cis-ビニレン基、trans-ビニレン基等が挙げられる。

【0014】前記一般式 (II) の中で、2つのホスファイト部位を架橋している構造-W-L'- としては、上記W及びL' の任意の組み合わせが可能であるが、Wに結合するXで示されるO原子とL' に結合するホスファイト酸素原子とが最短距離で10以下の共有結合を介して隔っているものがビスホスファイト化合物がロジウム原子上にキレート配位し易くなる等の理由から、アルデヒド異性体選択性を更に高い水準で実現したい場合には好ましく、更には、上記の最短距離で4～10の共有結合を介して隔っているものが望ましい。更に好ましい構造としては、Wが、XとL' に結合する芳香環上の2つの炭素原子が互いに隣接するアリーレン基のものであり、かかる構造を得るための原料ジヒドロキシ化合物の具体例としては、2-ヒドロキシメチルフェノール、2-ヒドロキシメチル-5-tert-ブチルフェノール、2-ヒドロキシメチル-4, 6-ジメチルフェノール、2-(2-ヒドロキシエチル)フェノール、2-(2-ヒドロキシエチル)-4, 6-ジメチルフェノール等が挙げられる。

【0015】一般式 (II) で示されるR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup> は、それぞれ置換又は未置換のアルキル基、アリーレン基、アルキルアリーレン基、アリーレンアルキル基及び脂環式基より成る群から選択される基を表わし、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及びR<sup>4</sup> はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup> としては、それぞれ次の一般式 (III) で示されるものを用いることが好ましい。

【0016】

【化6】



【0017】上記式中、Q<sup>1</sup> で表わされる有機基は、フェニル、ナフチル、アントラセニル等の置換または未置換のアリール基、フェニレン、ナフチレン、アントラセニレン等の置換または未置換のアリーレン基、又はシクロヘキシル、シクロオクチル等の置換または未置換のシクロアルキル基等である。一般式 (II) 中のR<sup>1</sup> 及びR<sup>3</sup> における上記Q<sup>1</sup> は、それぞれR<sup>2</sup>、R<sup>4</sup> における上記Q<sup>1</sup> との間で直接、又は、Q<sup>1</sup> 上の置換基を介して共有結合を形成していてもよい。また、R<sup>1</sup> 及びR<sup>3</sup> にお

けるQ<sup>1</sup> はそれぞれR<sup>2</sup>、R<sup>4</sup> が結合するホスファイト性酸素原子との間で直接結合してもよい。Q<sup>1</sup> の置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等の炭素数1～12、好ましくは炭素数1～8の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基、メトキシ、エトキシ等の炭素数1～12、好ましくは炭素数1～8のアルコキシ基及びフェニル等の炭素数6～22、好ましくは炭素数6～14のアリール基が挙げられ、これらの置換基は、Q<sup>1</sup> に対して1～3個置換していてもよい。

【0018】R<sup>5</sup> で表わされる有機基は、置換または未置換の炭素数1～6のアルキル基若しくはアルケニル基、又は、アルキレン基若しくはアルケニレン基であり、一般式 (II) 中のR<sup>1</sup> 及びR<sup>3</sup> におけるR<sup>5</sup> は、それぞれR<sup>2</sup>、R<sup>4</sup> が結合するホスファイト性酸素原子との間で、直接、又は、R<sup>5</sup> 上の置換基を介して共有結合を形成していてもよい。R<sup>5</sup> の置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等の炭素数1～12、好ましくは炭素数1～8の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基、メトキシ、エトキシ等の炭素数1～12、好ましくは炭素数1～8のアルコキシ基、フェニル等の炭素数6～22、好ましくは炭素数6～14のアリール基等が挙げられ、これらの置換基は、R<sup>5</sup> に対して1～3個置換していてもよい。

【0019】一般式 (III) 中のm、nはそれぞれ0又は1の整数を表わし、少なくともいずれかひとつは1であるが、例えばR<sup>1</sup> とR<sup>2</sup> が結合している場合は、R<sup>1</sup> 又はR<sup>2</sup> のm、nはともに0であってもよい。これは、R<sup>1</sup> 又はR<sup>2</sup> が直接又は置換基を介して2つのホスファイト性酸素原子に結合していることを表わす。R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup> の好ましい構造としては、置換または未置換のアリール基が挙げられる。具体的には、置換または未置換のフェニル、ナフチル、アントラセニル等のアリール基である。R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup> の置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等の炭素数1～12、好ましくは炭素数1～8の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基、メトキシ、エトキシ等の炭素数1～12、好ましくは炭素数1～8のアルコキシ基及びフェニル等の炭素数6～22、好ましくは炭素数6～14のアリール基等が挙げられ、これらの置換基は、各アリール基R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup> の芳香環に対して1～3個置換していてもよい。

【0020】R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup> の好ましい別の構造としては、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup>、並びに、R<sup>3</sup> 及びR<sup>4</sup> の2組の中、一方又は両方が、1, 2-フェニレン等の置換または未置換の単一のアリーレン基で表わされるもの、及び、以下に一般式 (IV) で表わされるようにアリール基が2つ架橋された構造を有するものが挙げられる。

【0021】

【化7】



【0022】上記式中、 $Q^2$  及び  $Q^3$  で表される有機基は、それぞれ、置換または未置換のフェニレン、ナフチレン、アントラセニレン等のアリーレン基であり、互いに異なってもよい。 $Q^2$  及び  $Q^3$  の置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等の炭素数1～12、好ましくは炭素数1～8の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基、メトキシ、エトキシ等の炭素数1～12、好ましくは炭素数1～8のアルコキシ基及びフェニル等の炭素数6～22、好ましくは炭素数6～14のアリール基等が挙げられ、これらの置換基は、2個のアリーレン基の芳香環それぞれに対して1～3個置換していてもよい。

【0023】また、 $R^6$  は、メチレン、ヒドロキシメチレン、ヒドロキシフェニルメチレン等の置換または未置換のアルキレン基、ケトン性のCO基、エーテル性酸素原子、NHまたはNMe若しくはNPh等の置換または未置換のアミノ基、チオエーテル性のイオウ原子、スルホキッド性のSO基、又はスルホン性のSO<sub>2</sub>基等の2価の架橋基である。(ここで、Meはメチル基を、Phはフェニル基をそれぞれ表わす。)

一般式 (IV) 中のpは0又は1の整数であり、p=0とは、 $Q^2$  及び  $Q^3$  が直接共有結合を介して架橋されていることを表わす。

【0024】 $R^1 \sim R^4$  のより好ましい構造としては、少なくともオルト位に炭化水素基を有するフェニル基、或いは、少なくとも3位に炭化水素基を有するβ-ナフチル基等が挙げられる。この場合にオルト位に炭化水素基を有する好適なフェニル基としては、2-*t*-ブチルフェニル、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル、2-イソプロピルフェニル、2-*t*-アミルフェニル、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル、2-*s*-ブチルフェニル、6-*t*-ブチル-2, 4-キシリル、2-*t*-ブチル-4-

-メトキシフェニル、2-*t*-ブチル-4-フェニルフェニル、2-*t*-ブチル-*p*-トリル、2-*t*-ブチル-4-(メトキシカルボニル)フェニル、2-フェニルフェニル等が挙げられる。

【0025】同じく3位に炭化水素基を有する好適なβ-ナフチル基としては、3-*t*-ブチル-2-ナフチル、3, 6-ジ-*t*-ブチル-2-ナフチル、3, 6, 8-トリ-*t*-ブチル-2-ナフチル、3-イソプロピル-2-ナフチル、3, 6-ジイソプロピル-2-ナフチル、3, 6, 8-トリイソプロピル-2-ナフチル、3-*t*-アミル-2-ナフチル、3, 6-ジ-*t*-アミル-2-ナフチル、3, 6, 8-トリ-*t*-アミル-2-ナフチル等が挙げられる。 $R^1 \sim R^4$  のより好ましい別の構造としては、 $R^1$  及び  $R^2$ 、並びに、 $R^3$  及び  $R^4$  の2組の中、一方又は両方が、1, 2-フェニレン等の置換または未置換の単一のアリーレン基で表わされるもの、及び、以下に一般式 (V) で示されるように2つのアリーレン基が直接結合架橋された構造を有するもの等が挙げられる。

【0026】

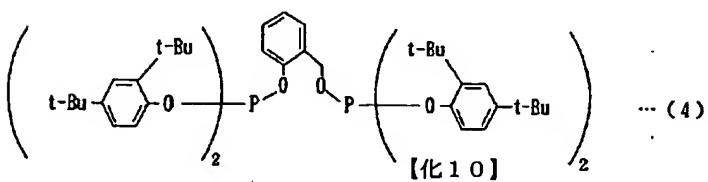
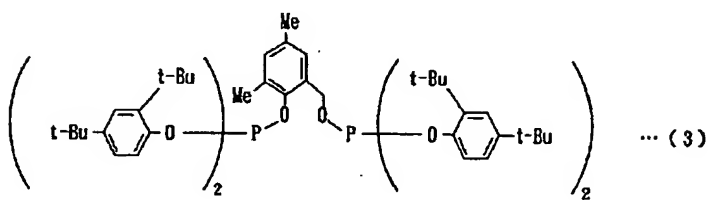
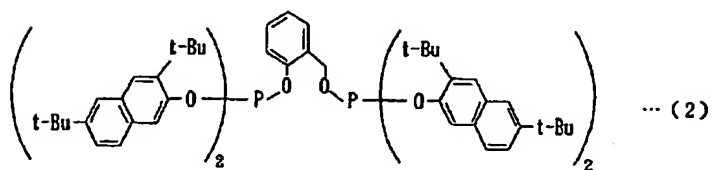
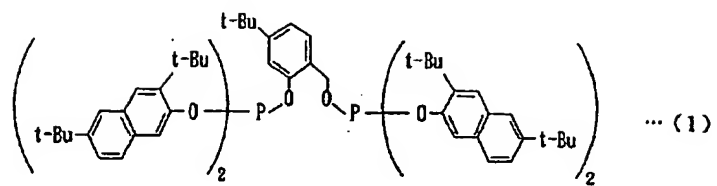
【化8】



【0027】上記式 (V) 中、 $Q^4$  及び  $Q^5$  で表される有機基は、それぞれ、置換または未置換のアリーレン基であり、 $Q^4$  及び  $Q^5$  はそれぞれのオルト位において共有結合を介して結合している。上記において、一般式 (V) で表わされるものとしては、2, 2'-ビフェニレン基、3, 3'、5, 5'-テトラ-*t*-ブチル-2, 2'-ビフェニレン基、3, 3'-ジ-*t*-ブチル-5, 5'-ジメトキシ-2, 2'-ビフェニレン基等が好適な構造として例示される。本発明で用いられる一般式 (II) で示されるビスホスファイト化合物の例を次に示す。

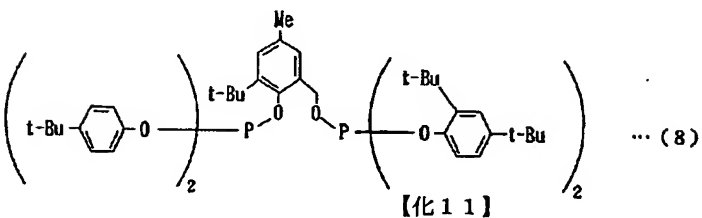
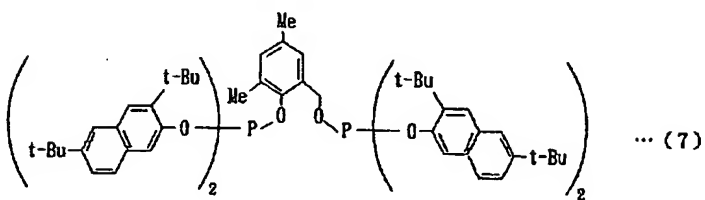
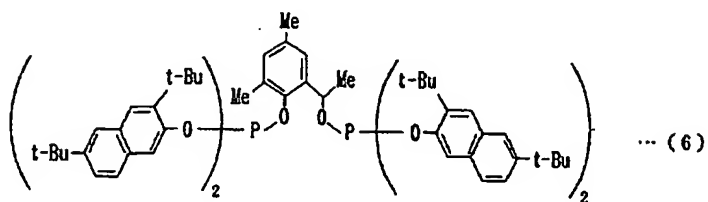
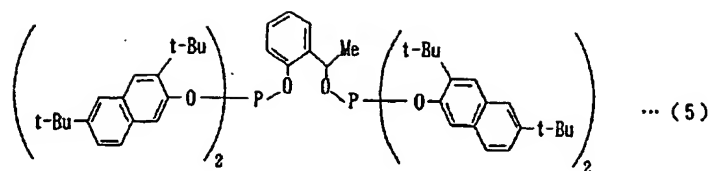
【0028】

【化9】



【0029】

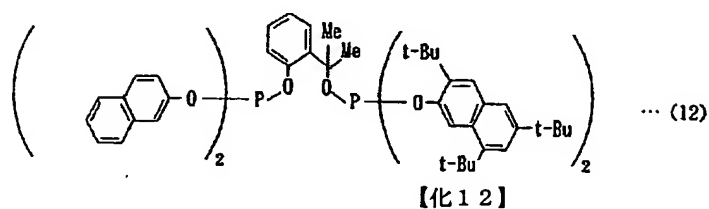
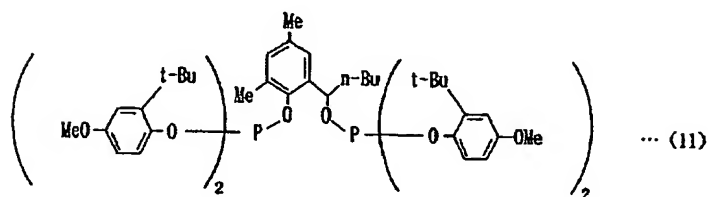
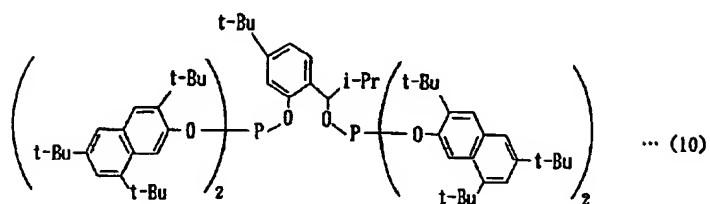
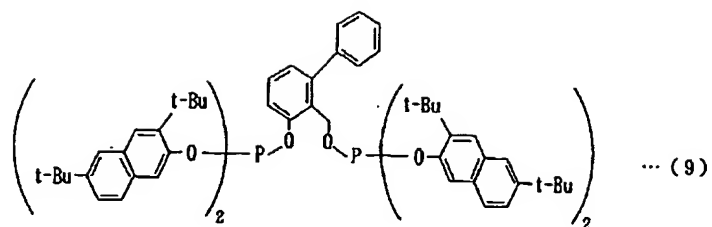
【化10】



【0030】

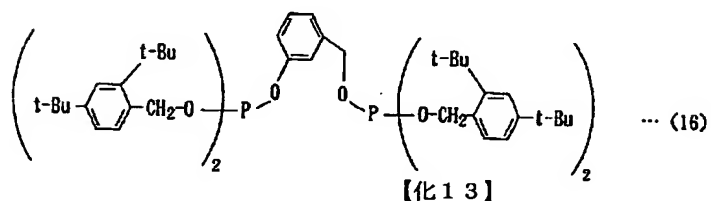
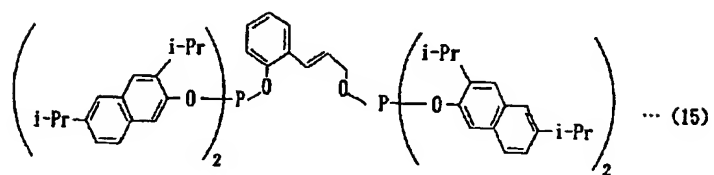
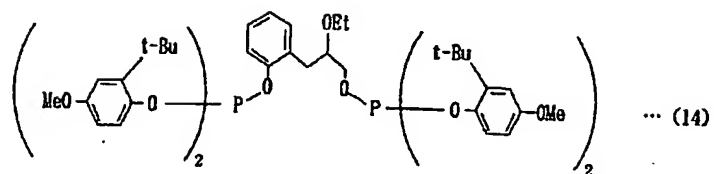
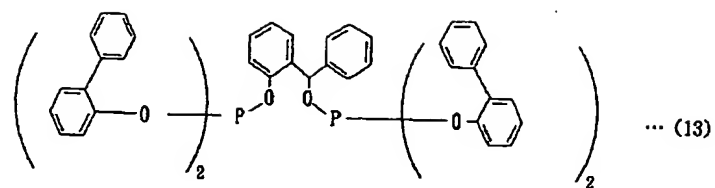
【化11】





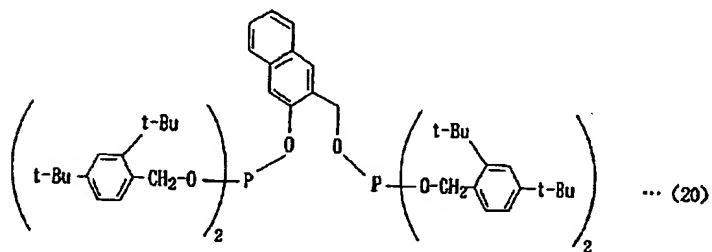
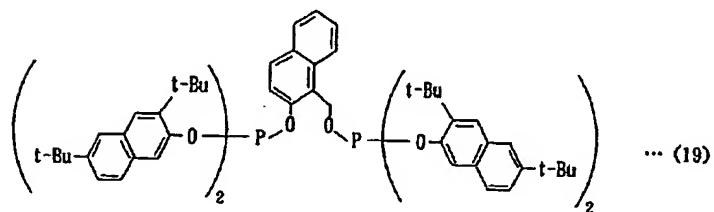
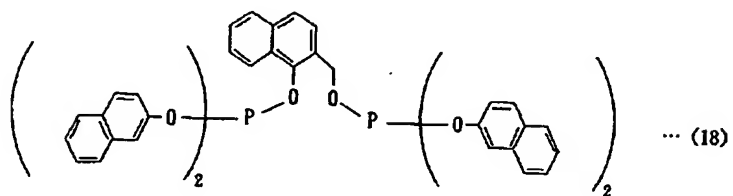
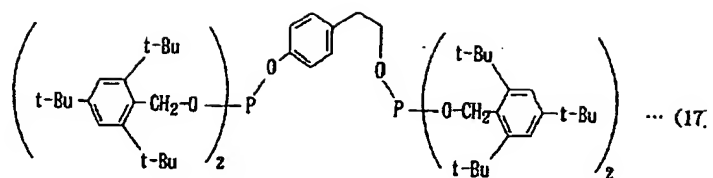
【0031】

【化12】



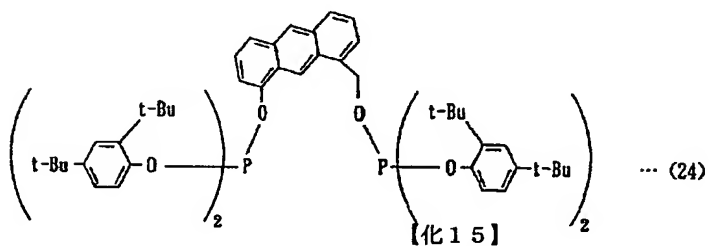
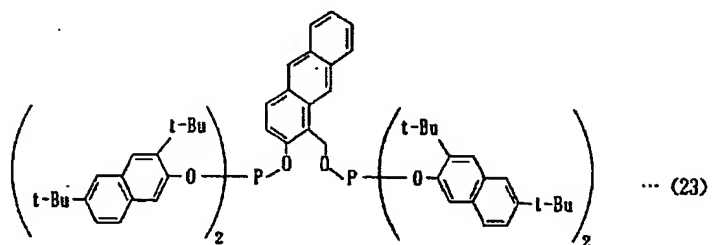
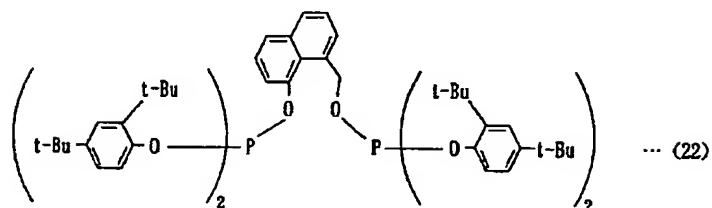
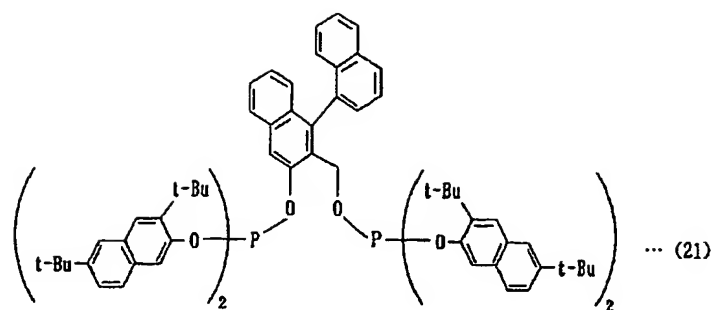
【0032】

【化13】



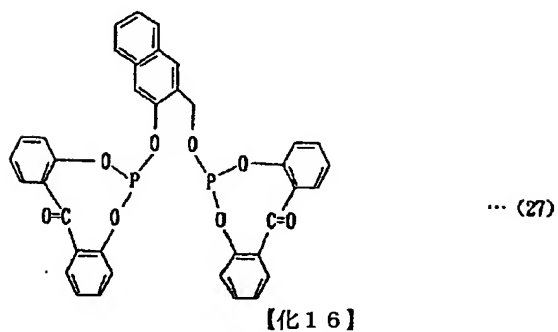
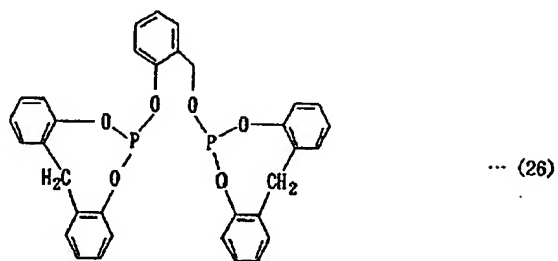
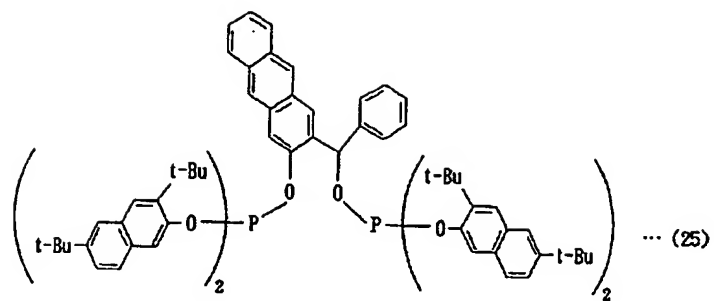
【0033】

【化14】



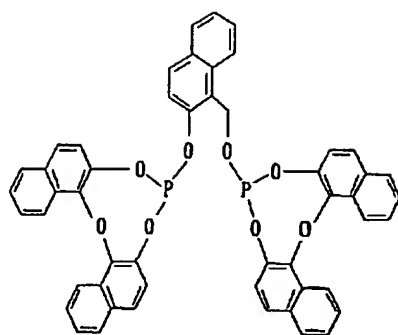
【0034】

【化15】

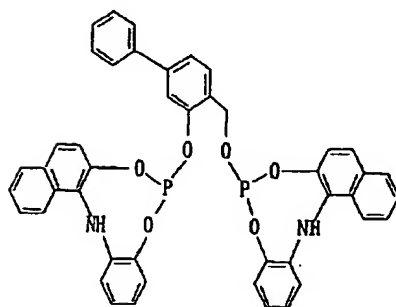


【0035】

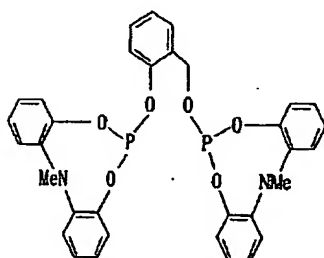
【化16】



... (28)



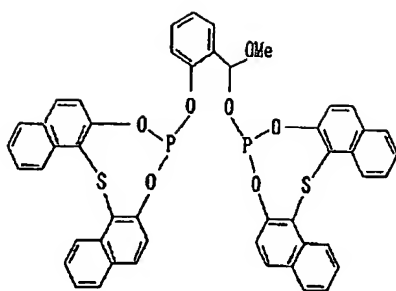
... (29)



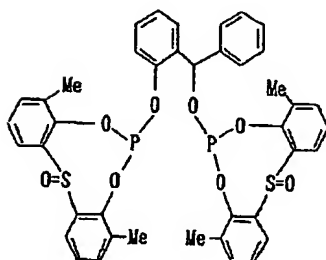
... (30)

【0036】

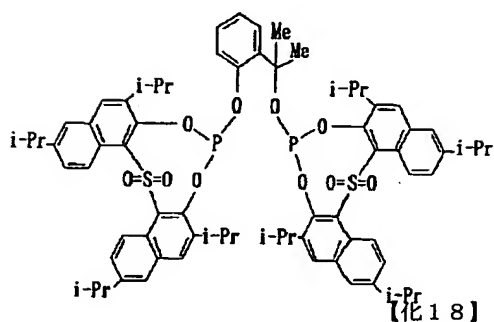
【化17】



... (31)



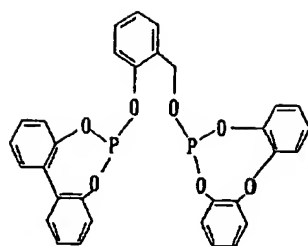
... (32)



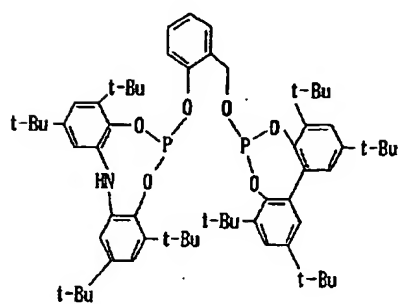
... (33)

[0037]

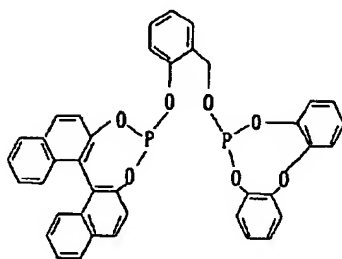
[118]



... (34)



... (35)

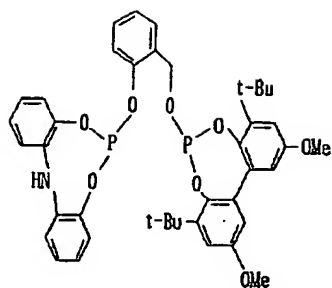


... (36)

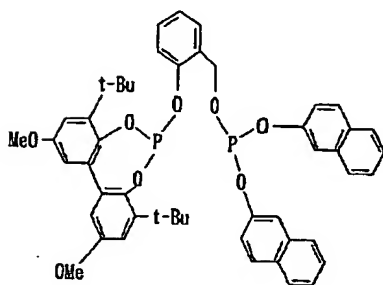
【0038】

【化19】

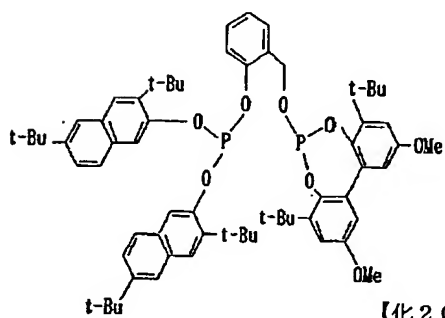




... (37)



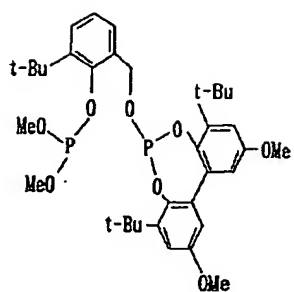
... (38)



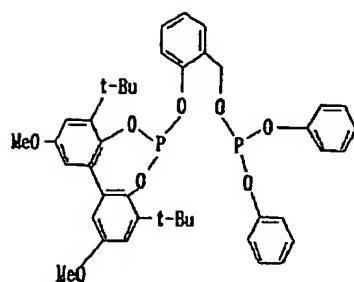
... (39)

【0039】

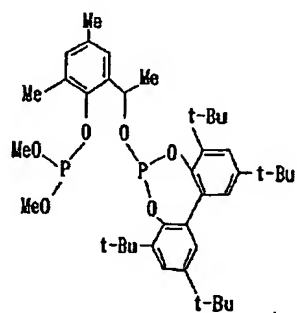
【化20】



... (40)



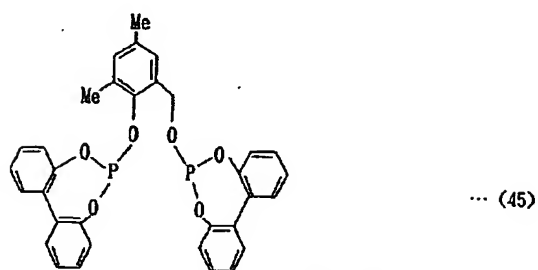
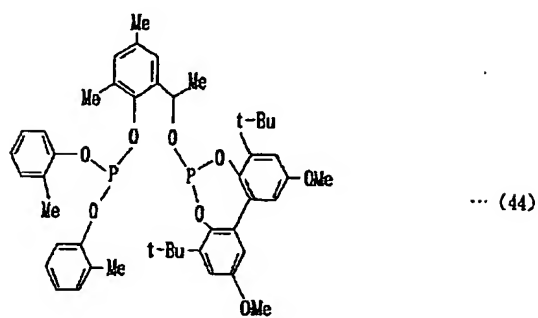
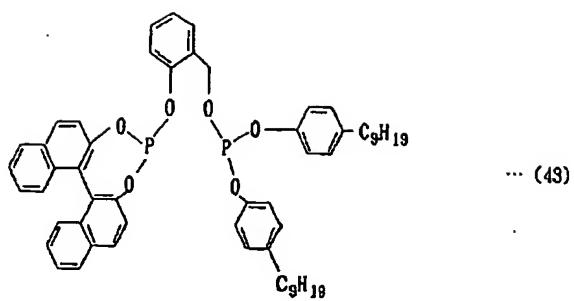
... (41)



... (42)

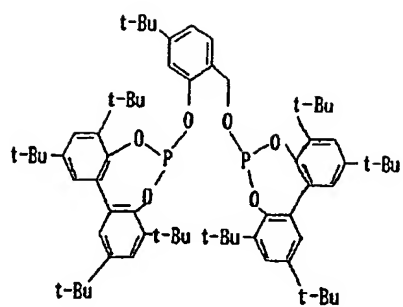
【 0 0 4 0 】

【 化 2 1 】

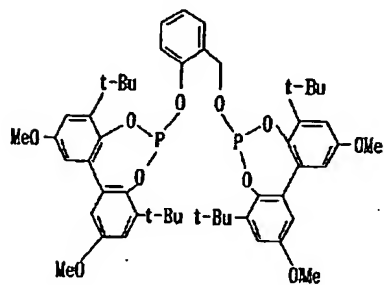


【0041】

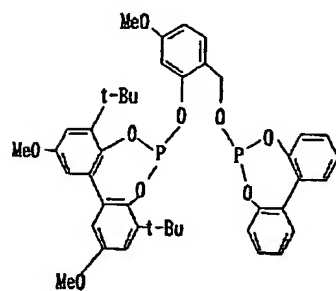
【化 2 2】



... (46)



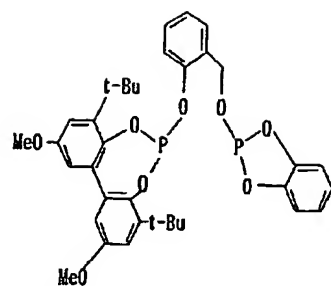
... (47)



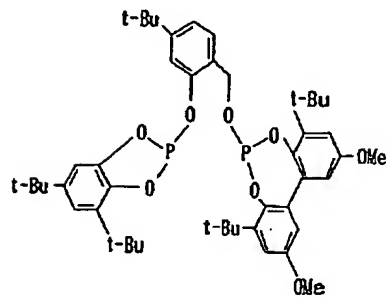
... (48)

【 0 0 4 2 】

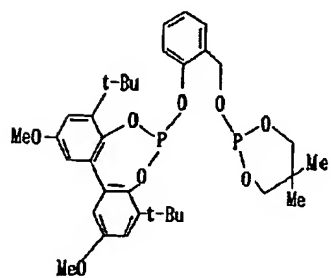
【 化 2 3 】



... (49)



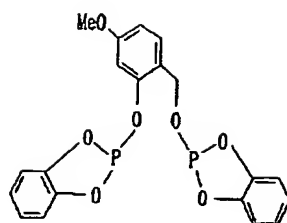
... (50)



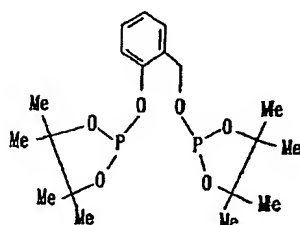
... (51)

【 0 0 4 3 】

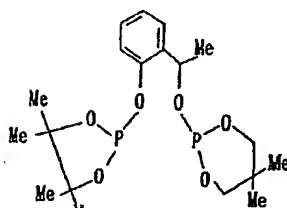
【 化 2 4 】



... (52)



... (53)



... (54)

【0044】本発明で用いられる、一般式 (I) で示されるビスホスファイト化合物の調製法について次のような方法が挙げられる。例えば、(a) フェノール化合物またはアルコール化合物と三塩化磷とをトルエンのような溶媒中でアミン等のHCl受容体の存在下に反応させて、対応する有機ホスホロモノクロリダイト中間体CIP(OR<sup>1</sup>)(OR<sup>2</sup>)及びCIP(OR<sup>3</sup>)(OR<sup>4</sup>) (ここでR<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は一般式(II)におけるのと同義)を生成させ、(b)この中間体を、ヒドロキシアルキルフェノール化合物HO-W-L'-OH(W、L'は一般式(II)におけるのと同義)と反応させて、対応するビスホスファイト化合物を得る方法により容易に製造することができる。

【0045】本発明の、一般式(I)で示されるロジウム錯体の調製方法及び単離方法も特に限定されないが、例えば、ロジウム錯体Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>あるいは[Rh(OAc)(COD)]<sub>2</sub>とロジウム金属に対し等モル量(P/Rh=2)のビスホスファイト化合物を、鎖状或いは環状の飽和炭化水素に溶解し、水性ガス雰囲気(1気圧)下、室温で数時間から十数時間攪拌することにより容易に錯体が合成される。続いて錯体溶液を0℃以下、好ましくは-20℃以下に冷却すると、一般的には白色から淡黄色の錯体が析出する。溶媒としては例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン等が挙げられ、原料のロジウム錯体およびビスホスファイト化合物

の溶解に必要な最少量を用いるのが望ましい。

【0046】本発明の、一般式(I)で示されるロジウム錯体の調製のために用いられるロジウム化合物としては、ロジウムの水素化物、ハロゲン化物、有機酸塩、無機酸塩、酸化物、カルボニル化合物、アミン化合物、オレフィン配位化合物、ホスフィン配位化合物、ホスファイト配位化合物等が使用可能で、例えば、三塩化ロジウム、硝酸ロジウム、酢酸ロジウム、Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>、[Rh(OAc)(COD)]<sub>2</sub>、Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>、HRh(CO)(PPH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、[Rh(OAc)(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>、[Rh(μ-S(t-Bu)(CO)<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>、[RhCl(COD)]<sub>2</sub> (ここで、acacはアセチルアセトナト基を、Acはアセチル基を、CODは1,5-シクロオクタジエンを、Phはフェニル基を、t-Buは第3ブチル基を表わす)等のロジウム化合物が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0047】本発明のヒドリドジカルボニルビスホスファイトロジウム錯体は、ヒドロホルミル化、水素化、ヒドロアシル化、ヒドロシアン化、ヒドロカルボキシル化、ヒドロアミド化、ヒドロエステル化、アルドール縮合等の種々の有機反応における均一系金属触媒として使用することができる。本発明の、アルデヒド類の製造方法においては、オレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応系中に前記一般式(I)で示されるビスホスファイト

トリウム錯体を直接供給する。また、本発明においては、ビスホスファイト化合物を遊離の状態が存在させると、生成アルデヒドの高い異性体選択性が得られる。この場合、遊離のビスホスファイト化合物は前記一般式

(II) で示されるものならば錯体触媒の配位子と同一でも異なってもよい。上記錯体のみを用いる場合、及び遊離のビスホスファイト化合物と共に用いる場合のいずれの場合にも、誘導期を示さずに反応を開始させることができる。

【0048】また、ヒドロホルミル化反応後の反応液に、本発明の一般式 (II) のビスホスファイト化合物及び水性ガスを供給することにより、該反応液に含まれている様々な形態のロジウム種を、一般式 (I) の構造を有する安定なロジウム錯体に変化させてロジウム金属を回収することが可能となる。前記一般式 (I) で示されるビスホスファイトロジウム錯体は、本発明のヒドロホルミル化反応における主要な反応活性種となる。該ロジウム錯体触媒を構成する配位子は、ビスホスファイト化合物以外にヒドリドとカルボニル配位子を含むが、ヒドロホルミル化反応においてこれら配位子は反応基質そのものであり、また通常水性ガスとして供給される。従って、該ロジウム錯体は全く誘導期を示すことなくオキシ反応を開始すると考察される。

【0049】金属供給源としてのロジウム化合物と配位子とを別々に反応帯域に供給する従来の方法では、活性種が生成するまでの誘導期に、ロジウム金属の析出等の不安定化、及びそれに伴う生成アルデヒドの異性体選択性の低下、水素化反応等の副反応等が危惧されるが、反応開始時点から反応活性種を供給することにより、これらの危険を回避することができる。さらに、金属供給源としてのロジウム化合物を形成していた金属以外の成分であるハロゲン、硫黄等の成分を反応系中に全く供給せずに反応を行なうことは、被毒の原因をあらかじめ取り除いておくという意味で、錯体の活性構造の保持に有利である。

【0050】本発明のヒドロホルミル化方法において、反応原料として使用されるオレフィン性化合物としては、分子内にオレフィン性二重結合を少なくとも1つ有する有機化合物であれば特に制限はなく、具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、ペンテン、ヘキセン、ヘキサジエン、オクテン、オクタジエン、デセン、ヘキサデセン、オクタデセン、イコセン、ドコセン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、シクロヘキセン、並びに、プロピレン〜ブテン混合物、1-ブテン〜2-ブテン〜イソブチレン混合物、1-ブテン〜2-ブテン〜イソブチレン〜ブタジエン混合物等の低級オレフィン混合物、プロピレン、*n*-ブテン、イソブチレン等の低級オレフィンの二量体〜四量体混合物のようなオレフィンオリゴマー異性体混合物、アクリロニトリル、アリルアルコール、1-ヒドロキシ-2, 7-オクタジ

エン、3-ヒドロキシ-1, 7-オクタジエン、オレイルアルコール、1-メトキシ-2, 7-オクタジエン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、オレイン酸メチル等の置換オレフィン類等が挙げられる。

【0051】本発明の一般式 (I) で示されるロジウム錯体の使用量は、特に限定されるものではなく、触媒活性及び経済性等から考慮される限界はあるが、本発明においては、通常、ヒドロホルミル化反応帯域中の濃度が、オレフィン性化合物または後記の反応溶媒1リットルに対し金属原子換算で0.05mg〜5g、好ましくは0.5mg〜1gの範囲から選ばれる。

【0052】また、該錯体と共にビスホスファイト化合物を添加することは必須ではないが、添加した場合は生成アルデヒド異性体選択率が向上するとともに、該錯体の構造安定性が増す等の利点を得られる。これは、オキシ反応条件下における該錯体と該錯体からビスホスファイト化合物が脱離した錯体種との間の化学平衡が、遊離ビスホスファイト化合物を添加することで該錯体の相対量が増加する方向に移動するためと考察される。さらに、遊離ビスホスファイト化合物を用いることにより、錯体種を再利用する際に、安定に回収することが可能となる。該錯体と共に用いるビスホスファイト化合物の使用量は特に限定されるものではなく、触媒の活性、選択性に対して望ましい結果が得られるように任意に設定される。通常は、該錯体1モルあたり約0.001〜500モル、好ましくは0.1〜100モルの範囲から選ばれる。

【0053】ヒドロホルミル化反応を行なうにあたって、反応溶媒の使用は必須ではないが、必要ならばヒドロホルミル化反応に不活性な溶媒を存在させることができる。好ましい溶媒の具体例は、トルエン、キシレン、トデシルベンゼン等の芳香族炭化水素、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、*n*-オクチルフタレート等のエステル類、アルデヒド縮合体等のヒドロホルミル化反応時に副生する高沸点成分が挙げられる。

【0054】本発明のヒドロホルミル化方法を行なうための反応条件は、従来通常に用いられたものと同様であり、反応温度は通常、15〜200℃、好ましくは50〜150℃の範囲から選ばれ、CO分圧及びH<sub>2</sub>分圧は通常、0.001〜200kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは0.1〜100kg/cm<sup>2</sup>、特に好ましくは1〜50kg/cm<sup>2</sup>の範囲から選ばれる。水素と一酸化炭素とのモル比(H<sub>2</sub>/CO)は通常、10/1〜1/10、好ましくは1/1〜6/1の範囲から選択される。ヒドロホルミル化反応の方式としては、攪拌型反応槽または気泡塔型反応槽中で連続方式または回分方式のいずれでも行なうことができるが、工業的に実施をする際には連続方式で行なうことが特に好ましい。

【0055】本発明の一般式(1)で示されるビスホスファイトロジウム錯体を用いた系では、生成したアルデヒドを蒸留等の方法により分離した後に、この錯体及びビスホスファイト化合物を含む回収液を用いて、新たにオレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応を行なうことができる。更に、連続的にオレフィン性化合物をアルデヒドに転化する際に、生成するアルデヒドの一部または全部を分離した残りの液を、連続的にヒドロホルミル化反応槽に循環させることもできる。また、連続法でロジウム化合物を循環使用する場合、ヒドロホルミル化反応後に回収されたロジウムが再度反応器に供給される時には、本発明のロジウム錯体の形態を取っていることが望ましい。

#### 【0056】

【実施例】次に本発明の具体的態様を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。

実施例-1 (ビスホスファイト化合物(1)及び(2)の合成)

3.30g (24ミリモル)の三塩化リンを約100ミリリットルのトルエンに溶かした溶液の中に、12.3g (48ミリモル)の3,6-ジ-*t*-ブチル-2-ナフトール及び5.83g (58ミリモル)のトリエチルアミンを約50ミリリットルのトルエンに溶かした溶液を、室温にて約0.5時間かけて攪拌しつつ滴下した。滴下後、更に約1時間攪拌を行なった。得られたホスホクロリダイト中間体を含む反応液に、次いで、2.2g (12ミリモル)の2-ヒドロキシメチル-5-*t*-

ブチルフェノール及び2.9g (29ミリモル)のトリエチルアミンを約50ミリリットルのトルエンに溶かした溶液を室温にて約0.5時間かけて攪拌しつつ滴下した。滴下後、更に約1時間攪拌を行なった。次いで、副生した固体のトリエチルアミン塩酸塩を濾別し、濾液を真空蒸留し、残留固形物を得た。これから、アセトンにより抽出及び再結晶を行なったところ、無色粉末固体の非対称ビスホスファイト化合物(1)が得られた。

【0057】実施例-2 (ヒドリドジカルボニルビスホスファイトロジウム錯体の合成と単離)

0.27g (0.5ミリモル)の[Rh(OAc)(COD)]<sub>2</sub>と2倍モル量のビスホスファイト(1)を窒素下に置いた後、水性ガスを吹き込み、次に約30ミリリットルのヘキサンに溶解した。溶解後、室温で一晩激しく攪拌し、次に溶液を-15℃で数日間冷却して淡黄色のロジウム錯体(1)を得た。ビスホスファイト

(2)を用いて同じ要領でロジウム錯体(2)を調製した。調製したヒドリドジカルボニルビスホスファイトロジウム錯体(1)と(2)の構造は、<sup>31</sup>P-核磁気共鳴分光光度法、<sup>1</sup>H-核磁気共鳴分光光度法(パリアン社製ユニティー300型)、赤外分光光度計(パーキンエルマー社製モデル1600型)及び元素分析法を用いて確認した。分析値を表-1及び表-2に、またビスホスファイト(1)及び(2)の構造を以下に示した。

#### 【0058】

##### 【表1】

表 - 1

錯 体	$\delta_P$ /ppm	$^1J_{RhP}$ /Hz	$^2J_{PP}$ /Hz	$\delta_H$ /ppm	$\nu(CO)/cm^{-1}$	$\nu(RhH)/cm^{-1}$
(1)	153.2(P <sub>A</sub> ) 146.4(P <sub>B</sub> )	236.5(RhP <sub>A</sub> ) 248.1(RhP <sub>B</sub> )	310.0	-10.20(br)	2012s	2070m
(2)	153.2(P <sub>A</sub> ) 146.4(P <sub>B</sub> )	235.3(RhP <sub>A</sub> ) 247.1(RhP <sub>B</sub> )	309.9	-10.26(br)	2021s	2072m

P<sub>A</sub> はフェノール性水酸基の酸素原子、P<sub>B</sub> はアルコール性水酸基の酸素原子に結合している  
炭素原子をそれぞれ示す。

#### 【0059】

##### 【表2】

表 - 2

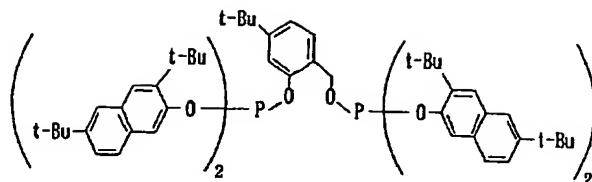
錯 体	C	H	P
(1)	71.06(71.81)	7.85(7.59)	4.08(4.36)
(2)	71.11(71.25)	7.50(7.31)	4.53(4.54)

計算値は括弧内に記載

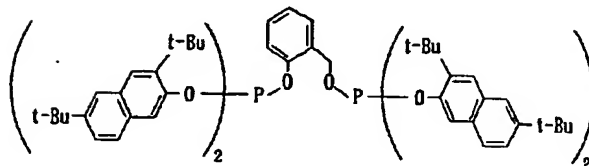
#### 【0060】

##### 【化25】





ビスホスファイト (1)



ビスホスファイト (2)

【0061】3, 6-ジ-*t*-ブチル-2-ナフトール及び2-ヒドロキシメチルフェノールを用いて同じ要領で非対称ビスホスファイト化合物 (2) を調製した。

【0062】実施例-3 (ヒドロホルミル化反応)

内容積200ミリリットルのステンレス鋼製上下攪拌型オートクレーブに、トルエン溶媒55ミリリットル、内標としての*n*-ヘプタン5ミリリットル、及びロジウム錯体 (1) 207.5mgを窒素雰囲気下で仕込んだ後、オートクレーブを密閉した。オートクレーブ内を窒素ガス10kg/cm<sup>2</sup>Gで3回置換した後で窒素ガス0kg/cm<sup>2</sup>Gに放圧し、次いでこれにプロピレン4.5gを圧入した。これを100℃まで昇温した後、直ちにオートクレーブ内全圧がプロピレン自圧を含めて10kg/cm<sup>2</sup>Gとなるように、水性ガス (H<sub>2</sub>/CO=1) を圧入して反応を開始した。反応の間に消費された水性ガスは二次圧力調整器を介して蓄圧器より補給し、反応器内の全圧を絶えず10kg/cm<sub>2</sub>Gに保ちつつ50分間反応を継続した。図-1 (□印) に示すように誘導期は全く現われず、反応は直ちに開始した。反応終了後、反応器を室温まで冷却し、オートクレーブ内の気相及び液相を捕集し、ガスクロマトグラフィーを用いて成分分析を行なった。目的とする*n*-ブチルアルデヒドの収率は62.0%、*i*-ブチルアルデヒドの収率は36.9% (*n*/*i*アルデヒド生成比1.7)、副生したプロパンの収率は0.4%であった。反応終了後の反応液中の錯体は、殆ど全てがロジウム錯体 (1) の構造を維持していることが<sup>31</sup>P-核磁気共鳴分光光度法により確認された。結果を表-3に示した。

【0063】実施例-4

実施例-3において、207.6mgのロジウム錯体 (1) に加えて前記ビスホスファイト化合物 (1) をロジウム原子1モル当たり3モル (P/Rhモル比=8)

を用い、反応時間を90分としたこと以外は同様の操作で、プロピレンのヒドロホルミル化反応を実施した。図-1 (●印) に示すように誘導期は全く現われず、反応は直ちに開始した。目的とする*n*-ブチルアルデヒドの収率は92.2%、*i*-ブチルアルデヒドの収率は4.5% (*n*/*i*アルデヒド生成比20.7)、副生したプロパンの収率は1.1%であった。ビスホスファイト化合物 (1) の添加によりアルデヒド異性体選択性は飛躍的に向上した。反応終了後の反応液中の錯体は、殆ど全てがロジウム錯体 (1) の構造を維持していることが<sup>31</sup>P-核磁気共鳴分光光度法により確認された。結果を表-3に示した。

【0064】実施例-5

実施例-3において、ロジウム錯体 (1) の代わりにロジウム錯体 (2) を199.1mg、及び前記ビスホスファイト化合物 (2) をロジウム原子1モル当たり3モル (P/Phモル比=8) 用い、反応時間を70分としたこと以外は同様の操作で、プロピレンのヒドロホルミル化反応を実施した。誘導期は全く現われず、反応は直ちに開始した。目的とする*n*-ブチルアルデヒドの収率は91.5%、*i*-ブチルアルデヒドの収率は4.4% (*n*/*i*アルデヒド生成比20.9)、副生したプロパンの収率は1.1%であった。反応終了後の反応液中の錯体は、殆ど全てがロジウム錯体 (2) の構造を維持していることが<sup>31</sup>P-核磁気共鳴分光光度法により確認された。結果を表-3に示した。

【0065】比較例-1

実施例-3において、ロジウム錯体 (1) の代わりに、Rh (acac) (CO)<sub>2</sub> を37.6mg、及び前記ビスホスファイト化合物 (1) をロジウム原子1モル当たり4モル (P/Rhモル比=8) 用い、反応時間を120分としたこと以外は同様の操作で、プロピレンのヒ

ドロホルミル化反応を実施した。図-1 (○印) に示すように、約10分間の誘導期が明らかに観測された。なお、目的とするn-ブチルアルデヒドの収率は93.1%、i-ブチルアルデヒドの収率は4.4% (n/iアルデヒド生成比21.2)、副生したプロパンの収率は1.1%であった。反応終了後の反応液中の錯体は、殆

ど全てがロジウム錯体(1)であることが<sup>31</sup>P-核磁気共鳴分光光度法により確認された。結果を表-3に示した。

【0066】

【表3】

表 - 3						
	触媒	ビスホスファイト	誘導期 (分)	反応温度 (℃)	C <sub>4</sub> -アルデヒド 収率(%)	C <sub>4</sub> -アルデヒド n/i比
実施例-3	(1)	無し	無し	100	98.9	1.7
実施例-4	(1)	(1)	無し	100	96.7	20.7
実施例-5	(2)	(2)	無し	100	95.9	20.9
比較例-1	Rh(acac)(CO) <sub>2</sub>	(1)	10	100	97.5	21.2

【0067】

【発明の効果】本発明のヒドリドジカルボニルビスホスファイトロジウム錯体を、ヒドロホルミル化反応において使用することにより、誘導期を全く示すことなく反応を開始し、生成アルデヒドの高い収率を与える。更に該ロジウム錯体を遊離のビスホスファイト化合物と共に用

いることにより、生成アルデヒドの異性体選択率に良好な成績を示すことから、ヒドロホルミル化反応を工業的に有利に実施することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例-3、4及び比較例-1のヒドロホルミル化反応における転化率の経時変化を示す図である。

【図1】

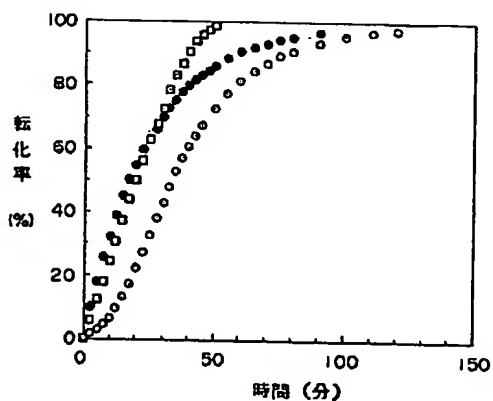


図 - 1

- (実施例-3) : 錯体(1)  
 ● (実施例-4) : 錯体(1)+ビスホスファイト(1)  
 ○ (比較例-1) : Rh(CO)<sub>2</sub>(acac)+ビスホスファイト(1)

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
 C 0 7 F 9/6571  
 9/6578  
 // C 0 7 B 61/00

識別記号  
 3 0 0

庁内整理番号  
 9450-4H  
 9450-4H

F I  
 C 0 7 F 9/6571  
 9/6578  
 C 0 7 B 61/00

技術表示箇所

3 0 0